

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-261406

(43)Date of publication of application : 29.09.1998

(51)Int.Cl.

H01M 4/02

H01M 4/58

H01M 10/40

(21)Application number : 09-100704

(71)Applicant : NIKKISO CO LTD

(22)Date of filing : 14.03.1997

(72)Inventor : ABE HIROSHI

**(54) CARBON ELECTRODE AND NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY USING IT FOR NEGATIVE ELECTRODE****(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a nonaqueous secondary electrolyte battery with a small reduction in energy density even when the battery is left for a long period in its charging state, and to obtain high energy density even during high power discharge at low temperature because charge and discharge cycle performance is excellent under a high load.

**SOLUTION:** This battery includes a negative electrode composed of carbon fiber and granular carbon. In this negative electrode, a resistance  $R_n$  ( $m\Omega$ ) of any cycle number is represented by the formula:  $R_n = R_1 + \alpha \times n$  (wherein  $R_1$  is a resistance ( $m\Omega$ ) of the first cycle,  $\alpha$  is a coefficient ranging from 0 to 0.05, and  $n$  is a cycle number). This battery has a negative electrode comprising a carbon electrode, a positive electrode comprising lithium-containing composite oxide, and an electrolyte formed by dissolving lithium salt into an organic solvent.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-261406

(43)公開日 平成10年(1998)9月29日

(51)Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

H 0 1 M 4/02  
4/58  
10/40

H 0 1 M 4/02 D  
4/58  
10/40 Z

審査請求 未請求 請求項の数 4 書面 (全 7 頁)

(21)出願番号

特願平9-100704

(22)出願日

平成9年(1997)3月14日

(71)出願人 000226242

日機装株式会社

東京都渋谷区恵比寿3丁目43番2号

(72)発明者 阿部 浩史

静岡県榛原郡榛原町静谷498-1 日機装  
株式会社静岡製作所内

(54)【発明の名称】 炭素電極およびそれを負極に用いた非水電解液二次電池

(57)【要約】

【目的】 高負荷での充放電サイクル性能が良好で、低温度下での高出力放電でも高いエネルギー密度が得られ、充電状態で長期間放置してもエネルギー密度の低下が少ない非水電解液二次電池を提供することを目的とする。

【構成】 炭素繊維と粒状炭素よりなる負極において、任意のサイクル数における抵抗 $R_n$  (単位は $m\Omega$ ) が下記式で表わせられる炭素電極と、

$$R_n = R_1 + \alpha \times n$$

( $R_1$  は1サイクル目の抵抗 $m\Omega$ 、 $\alpha$  は $0 \leq \alpha \leq 0.05$ の範囲内にある係数、 $n$  はサイクル数をそれぞれ表わす) 前記炭素電極よりなる負極と、リチウム含有複合酸化物よりなる正極とリチウム塩を有機溶媒に溶解してなる電解液を有した二次電池。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 対極および参照極を金属リチウムとした電気化学セルにおいて、交流インピーダンスメトリーにより算出される任意の充放電サイクル数における抵抗 $R_n$ （単位は $m\Omega$ ）が、下記式で表わされる炭素電極。

$$R_n = R_1 + \alpha \times n$$

（ $R_1$ は1サイクル目の抵抗 $m\Omega$ 、 $\alpha$ は $0 \leq \alpha \leq 0.05$ の範囲内にある係数、 $n$ はサイクル数をそれぞれ表わす）

【請求項2】 充填密度が $1.3 \sim 1.8 \text{ g/cm}^3$ である請求項1に記載の炭素電極。

【請求項3】 アスペクト比が $5 \sim 10$ である炭素繊維を $10 \sim 70$ 重量パーセント含有する請求項1に記載の炭素電極。

【請求項4】 前記炭素電極よりなる負極と、リチウム含有複合酸化物よりなる正極と、環状炭酸エステルおよび鎖状炭酸エステルよりなる溶媒に $LiPF_6$ を溶解してなる電解液とを有した非水電解液二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は非水電解液二次電池、特にリチウムイオン二次電池に関するものであり、さらに詳細には高電流下での充放電サイクル性能と、低温度下での出力性能と、満充電時の放置特性に優れた非水電解液二次電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 高いエネルギー密度を有する二次電池としてリチウム二次電池が多大な注目を集めている。しかし、金属リチウムを負極としたリチウム二次電池は、負極自体が電解液中で電気化学的な可逆性に乏しく、また安全性にも大きな課題を残している。そのような理由から近年では負極に炭素材料を用い、正極にリチウム含有複合酸化物を用いたリチウムイオン二次電池が広く実用化されているのが現状である。

【0003】 リチウムイオン二次電池の負極用炭素材料としては、大きく分けて易黒鉛化炭素および難黒鉛化炭素があげられる。易黒鉛化炭素は高温度下での熱処理をすることにより、黒鉛の結晶性が向上するため、放電容量を高くすることが可能であり、またサイクル特性や高負荷特性に優れた材料として知られている。現在リチウムイオン二次電池の負極材料としては黒鉛系炭素が主として用いられている。

【0004】 前記黒鉛系炭素としては例えば天然黒鉛、人造黒鉛、メソカーボンマイクロビーズ（MCMB）、ピッチ系炭素繊維、気相成長炭素繊維などがあげられる。なかでも気相成長炭素繊維は、 $2800^\circ\text{C}$ 以上の高温度で熱処理することにより、黒鉛の結晶子が十分に発達するため、 $300 \sim 360 \text{ mAh/g}$ の可逆容量を得ることが可能である。さらには、繊維のアスペクト比や比表面積などを調節することが可能であるため、それら

諸物性をコントロールすることにより、充填性やサイクル特性、負荷特性に優れる、という長所を持つ。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 リチウムイオン二次電池は、正極および負極間を電解液を介してリチウムイオンをやりとりすることにより作動する仕組みになっている。リチウムイオンは、水と反応するため、鉛蓄電池、ニッケル・カドミウム二次電池などのように、水溶液系の電解液は使えず、かわりに有機溶媒系の電解液が使われる。水溶液系電解液と比較して有機溶媒系電解液はイオンの伝達率が悪く、そのため高電流で充放電をすると電解液の抵抗が高いために例えば放電時では電圧の下降が大きく、エネルギー密度を著しく低下させてしまっていた。また、高い電流で充放電を繰り返すと、放電容量の劣化が著しく、特に100サイクルまでの容量劣化はかなり激しい。そして、電池の平均作動電圧（通常、リチウムイオン二次電池の平均作動電圧は $3.6 \text{ V}$ とされている）もサイクル毎に急激に低下してしまうため、容量だけでなく高い電圧を必要とする電気機器または電子機器に対しては満足のいく性能を示すには至っていない。

【0006】 また、電解液のイオン伝達率が低いために、例えば $0^\circ\text{C}$ などの低温度下では容量の低下および作動電圧の低下が著しい。特に、低温度で比較的高い電流で放電すると常温での放電に対してエネルギー密度の低下はかなり著しい。

【0007】 逆に、リチウムイオン二次電池は、電解液のイオン伝達率が低いのが故に、鉛蓄電池やニッケル・カドミウム二次電池などの水溶液系電解液を有す電池と比較して、自己放電率はかなり低い。それは、有機電解液系二次電池の利点ではあるがリチウムイオン二次電池の場合、活物質が化学的に活性の高いリチウムイオンなので電解液中の溶媒と反応しやすい。たとえば満充電をして1カ月以上の長期間放置しておくと同記副反応により、放置前の容量に対して $5 \sim 10\%$ ほど容量が低下するとともに、電池の平均作動電圧も低下してしまう。この容量の低下は前述の水溶液系電解液の二次電池と比較してけっして高いものではない。しかし、水溶液系二次電池は、再度充電をすることにより、放置前の容量まで復活するのに対し、リチウムイオン二次電池は容量が復活することはない。つまり、リチウムイオンと電解液との副反応は、不可逆な反応であるため再度充電をしても、一度副反応をしたリチウムイオンは副反応生成物と化し、電池の充放電反応に寄与しなくなるためと考えられる。

【0008】 本発明は、以上の課題を解決するためになされたものである。すなわち、高い電流での充放電による容量とエネルギー密度の劣化を抑制することと、低温度下で高い電流で放電してもエネルギー密度の低下を少なくすることおよび長期間の充電状態においてエネルギ

一密度の低下を抑制したリチウムイオン二次電池を提供するものである。

#### 【0009】

【課題を解決するための手段】鋭意検討した結果、充電時に生成される不働態被膜の生成状態が前記課題に影響することを見いだした。不働態被膜は、電解液中の溶媒とリチウムイオンが反応して特に1サイクル目の充電時において負極側で主に生成されるものである。生成した被膜は、負極の電解液に対する保護膜となるため、2サイクル以降は電解液の分解反応が抑制される。ところが、分解反応から完全に保護されるわけではないので、充放電の繰り返しにより被膜は負極側で徐々に成長していく。被膜の生成反応は不可逆な反応であるので、充放電サイクル毎の放電容量劣化に起因することになる。また被膜の成長により、負極側の抵抗が増大するため、それが抵抗損（IRドロップともよばれる）に加わって電池の作動電圧を低下させたり高負荷での充放電特性を悪くする原因にもなる。不働態被膜の定性や定量化は様々な手法が試みられているが、中でもインピーダンスメトリにより得られるコール・コールプロットから得られる負極側の抵抗から間接的に見積もる方法が好適である。充放電のサイクルを繰り返した場合、この手法により得られる負極側の抵抗はサイクル毎に増大するが、その増大する割合がある範囲を越えなければ前記課題を改善可能であることを見だし本発明に至った。

【0010】前記課題を解決するための請求項1に記載の発明は、対極および参照極を金属リチウムとした電気化学セルにおいて、交流インピーダンスメトリにより算出される任意の充放電サイクル数における抵抗 $R_n$

(単位は $m\Omega$ )が、下記式で表わされる炭素電極であり、

$$R_n = R_1 + \alpha \times n$$

( $R_1$ は1サイクル目の抵抗 $m\Omega$ 、 $\alpha$ は $0 \leq \alpha \leq 0.05$ の範囲内にある係数、 $n$ はサイクル数をそれぞれ表わす) 請求項2に記載の発明は充填密度が $1.3 \sim 1.8 g/cm^3$ である請求項1に記載の炭素電極であり、請求項3に記載の発明は、アスペクト比が $5 \sim 10$ である炭素繊維を $10 \sim 70$ 重量パーセント含有する請求項1に記載の炭素電極であり、請求項4に記載の発明は、前記炭素電極よりなる負極と、リチウム含有複合酸化物よりなる正極と、環状炭酸エステルおよび鎖状炭酸エステルよりなる溶媒に $LiPF_6$ を溶解してなる電解液を有した非水電解液二次電池である。

#### 【0011】

##### 【発明の実施の形態】

《負極》本発明の負極は炭素材料より形成される。本発明では、炭素繊維が前記負極炭素材料中に $10 \sim 70$ 重量パーセント含有されているものが好ましい。炭素繊維としては従来既知なものが限定されることなく使用することができるが、その中でも特に好ましいのは基板法あ

るいは流動気相法などにより製造される気相成長炭素繊維である。その中でも好ましいのは、平均直径が $1 \sim 5 \mu m$ であり、平均繊維長さが $5 \sim 30 \mu m$ であり、アスペクト比が $5 \sim 10$ の繊維である。そのような形状の繊維は、繊維のからみあいがあるため、電極という一つの集合体とする場合、高い導電性を得るのに有利である。アスペクト比が低すぎると高い導電性が得られにくく、アスペクト比が高すぎると高い充填密度が得られなくなる。

【0012】さらには、前記炭素繊維は、黒鉛化処理を施されているものが好ましい。黒鉛化処理を施されているものは、単位重量当たりの容量が高く、かつ真密度も高いので高い容量をもつ電池を提供することができる。さらにリチウムイオンの吸蔵過程における電位の変化がリチウム極の電位に近い電位（リチウム極に対して $0V$ 付近）で維持されるので、正極と組み合わせて電池とした場合の作動電圧を高くかつ平坦な電位として保持させることができ、エネルギー密度の高い電池を提供することも可能である。黒鉛化処理は通常 $2800^\circ C$ 以上の不活性ガス雰囲気下で行なわれる。黒鉛化した炭素繊維は、X線回折により求められる炭素網面間隔距離、すなわち $d_{002}$ が $0.3354 \sim 0.3375 nm$ であり、より好ましくは $0.3354 \sim 0.3365 nm$ であり、炭素網面と垂直な方向（ $c$ 軸方向）の黒鉛結晶子の大きさである $L_c$ が $50 \sim 2500 nm$ であり、より好ましくは $70 \sim 2500 nm$ である。なお、前記 $d_{002}$ および $L_c$ は、学振法により求められる。

【0013】前記炭素繊維は、黒鉛仕処理をしたのち繊維の切断処理を施すことにより前述した平均繊維長さ $5 \sim 30 \mu m$ の炭素繊維を得ることができる。繊維を切断する方法としては、ボールミル、スタンプミル、ジェットミルなど従来方法を用いても何らさしつかえないが、より好ましくは、高衝撃力を利用した例えばハイブリダイザーによる切断方法あるいは静水圧等方プレスによる繊維を圧縮することにより切断する方法などである。

【0014】本発明の負極を構成する炭素は、前述の炭素繊維とは別の炭素も含有する。ここで言う別の炭素とは、前記炭素繊維とは形状を異とする炭素であり、例えば天然黒鉛、人造黒鉛、メソカーボンマイクロビーズ(MCMB)、石油コークス、ハードカーボンなどである。その中でも好ましいのは、平均粒径が $5 \sim 40 \mu m$ の炭素である。粒径が前記範囲内にあると、前記炭素繊維の集合体の隙間を効率良く埋めて、高い充填密度を有す炭素電極を得ることができる。前記炭素の含有量は前記炭素繊維の量に応じて $30 \sim 90$ 重量パーセントの中から適宜選択される。

【0015】前記炭素は、黒鉛化処理をされているものが好ましい。その理由は、前記炭素繊維の場合と同じである。すなわち $d_{002}$ が $0.3354 \sim 0.3375 nm$ であり、より好ましくは $0.3354 \sim 0.3365$

5 nmであり、 $L_c$ が50~2500 nmであり、より好ましくは70~2500 nmである。

【0016】本発明の負極は、前記炭素繊維および前記炭素を主体としてなる。炭素繊維と炭素の混合割合は、重量比として炭素繊維：炭素=10~70：90~30の中で適宜選択される。炭素繊維の含有量が低すぎると電極の導電性が悪くなり、本発明の目的のうち、特に高負荷でのサイクル性能の向上が達成できなくなる。炭素繊維の含有量が高すぎると、電極の充填密度を高くすることが不可能となり、不働態被膜の生成が過剰になったり、電池の容量を向上させることができなくなる。

【0017】前記炭素繊維および前記炭素の混合物は、その比表面積が $5 \text{ m}^2/\text{g}$ を越えないものが望ましく、より望ましくは $3 \text{ m}^2/\text{g}$ を越えないものである。比表面積が高くなりすぎると、電解液との接触面積が大きくなるため、充電容量と放電容量の比率を表わす充放電効率が低くなる。これは不可逆な反応性が高いことを意味し、その結果サイクル毎の容量を低下させてしまう。さらには、電解液との接触面積が大きいので、電池にくぎをさすなどの内部短絡時に電解液の分解反応をおこやすくなる。分解反応により、ガスが発生して電池の内圧を急激に高くするため、電池の破裂が生じることになる。なお、前記比表面積は、BET法により測定可能である。

【0018】前記炭素繊維および前記炭素の混合物のBET法により求められる比表面積が $5 \text{ m}^2/\text{g}$ を越えないようにするには、前記炭素繊維と、前記炭素のそれぞれの比表面積は $10 \text{ m}^2/\text{g}$ を越えないものがよく、より好ましくは $5 \text{ m}^2/\text{g}$ を越えないものである。混合した時に、混合物の比表面積が $5 \text{ m}^2/\text{g}$ を越えないように前記炭素繊維および前記炭素のそれぞれの比表面積と混合割合を調節する。ただし混合割合は、前記炭素繊維が10~70重量パーセントの範囲になるよう選択される。

【0019】前記炭素繊維および前記炭素の混合物は、黒鉛化処理をされているものが好ましい。その理由は、前記炭素繊維および前記炭素の場合と同じである。すなわち $d_{002}$ が0.3354~0.3375 nmであり、 $L_c$ が50~2500 nmであるものが好ましい。

【0020】本発明の負極には、前記炭素繊維および前記炭素の他に、バインダーが添加されてもよい。前記バインダーは、炭素同士の結着性や集電体への結着性があればその材質に特に制限はないが、好適にはポリフッ化ビニリデンやポリテトラフロロエチレンなどのフッ化樹脂、ポリエチレンやポリプロピレンなどのポリオレフィン、ジエン系ゴム、カイロン6などのポリイミドがあげられる。

【0021】本発明の負極は、例えば前記炭素繊維および前記炭素よりなる混合炭素と、前記バインダーを溶媒中に分散混合させたスラリーを、集電体に塗布すること

により形成される。前記溶媒には特に制限はないが、例えばバインダーとしてポリフッ化ビニリデンを使用する場合は、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド、シクロペンタノンなどが好ましく、特にN-メチル-2-ピロリドンが好ましい。前記集電体には、金属箔、金属板、金属メッシュ、金属多孔体が好適に用いられ、負極の場合は電気化学的に還元されにくいものが好ましく、例えば銅、チタン、ニッケルなどであり、一般的には銅箔が用いられる。

【0022】前記集電体に前記スラリーを塗布したのち、例えば100~150℃で乾燥して前記溶媒を蒸発させることにより負極を得ることができる。そして本発明を好適に実施するには、必要に応じてさらに前記負極をプレスして前記炭素繊維および前記粒状炭素および前記バインダーよりなる活物質層の充填密度を高めることができる。プレスの方法には制限がなく、従来既知の方法が使用可能であるが、特に好ましいのは一定の間隙をもった2本のロールよりなるロールプレス機によるものがよい。プレス後の活物質層の充填密度は、1.3~1.8  $\text{g}/\text{cm}^3$ であることが望ましい。充填密度が1.3  $\text{g}/\text{cm}^3$ を下回ると、充放電を繰り返す毎の抵抗の増大が著しく、請求項1に記載した数式中の $\alpha$ 値の範囲を越えてしまう。充填密度が低すぎると、負極の活物質層内の空隙率が高く、また電解液の浸透性も高いので、生成した不働態被膜が膨張して負極の抵抗を高くしてしまうと考えられる。充填密度が1.8  $\text{g}/\text{cm}^3$ を越えると、負極の活物質層内に電解液が浸透しにくくなるため、電解液と負極間のイオンの伝達性が悪くなり、やはり負極の抵抗を高めてしまうことになる。そして前記 $\alpha$ 値の範囲を満足させることができない。また、前記炭素繊維の混合割合を10~70重量パーセントの範囲におさめても、充填密度が1.3~1.8  $\text{g}/\text{cm}^3$ でなければ、前記 $\alpha$ 値を所定の範囲におさめることができないこともある。負極の厚さは、抵抗を抑制する点からなるべく薄くすることが望ましい。しかし、あまり薄くすると活物質層の厚さに対して集電体の厚さの割合が増すため、体積当たりの容量を著しく低下させてしまう。実用的には100~200  $\mu\text{m}$ の範囲内で選択される。

【0023】本発明における負極の抵抗は前記交流インピーダンスメトリーにより得られるコール・コールプロットから求められる。コール・コールプロットは、一定の温度下で測定するならば従来既知の手法で得ることができる。すなわち、定出力下で周波数を掃引することにより測定される。本発明は、任意のサイクル数での負極の抵抗 $R_n$  (単位は $\text{m}\Omega$ ) が下記式によるサイクルの関数になっていることが特徴である。

$$R_n = R_1 + \alpha \times n$$

ここで、 $R_1$ は1サイクル目の負極の抵抗 $\text{m}\Omega$ 、 $\alpha$ は $0 \leq \alpha \leq 0.05$ の範囲内にある係数、 $n$ はサイクル数を

それぞれ表わす。ここで $\alpha$ が0から0.05の範囲にあれば、本発明の目的である高負荷サイクル性能と、低温下での出力特性と、長期間の放置性能に優れた炭素電極および二次電池を提供することができる。 $R_1 \leq R_n$ であるから、 $\alpha$ は0よりは高い数値になる。 $\alpha$ が0.05より高くなると、負極の抵抗が増大しすぎて本発明の目的を達成できない。

【0024】《正極》正極活物質としては、従来既知のリチウム含有複合酸化物が用いられる。例えば $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMnO_2$ 、 $LiFeO_2$ や、 $LiM_{1-x}N_xO_2$ （ここで、MはFe、Co、Niのいずれかであり、Nは遷移金属であり、Xは、 $0 \leq X \leq 1$ である）、 $LiMn_2O_4$ や、 $LiMn_{2-y}NyO_4$ （ここで、Nは遷移金属であり、Yは、 $0 \leq Y \leq 2$ である）、 $LiV_2O_5$ などである。

【0025】前記正極活物質は、一般的に導電性に乏しいので、導電性を高めるために導電補助材料を添加するのが望ましい。前記導電補助材料としては、導電性があれば特に制限はないが、中でも炭素質材料が好適であり、例えばアセチレンブラックを代表とした各種カーボンブラック、天然黒鉛、人造黒鉛、石油コークスなどの無定形炭素、難黒鉛化炭素、炭素繊維などである。

【0026】本発明の正極には、前記リチウム含有複合酸化物および前記導電補助材料の他に、バインダーが添加されてもよい。前記バインダーとしては、前記負極と使用されるものと同様のものでよい。

【0027】本発明の正極の製造方法は負極の場合と同様に、前記リチウム含有複合酸化物と前記導電補助材料と前記バインダーとを溶媒に分散混合して得られるスラリーを集電体に塗布および乾燥するものである。集電体としては、負極と同様に金属箔が好適であるが、正極には電気化学的に酸化されにくいものが好ましく、例えばアルミニウム、チタンなどであり、一般的にはアルミニウム箔が使われる。塗布および乾燥したのち、必要に応じて負極と同様にしてプレス処理を行なう。プレス後の正極の活物質層の充填密度は $2.5 \sim 3.5 \text{ g/cm}^3$ であることが望ましい。充填密度が低すぎると、リチウムイオンの供給源であるリチウム含有複合酸化物の量が減るので、電池容量を高くするのが困難である。充填密度が高すぎると、負極同様、電解液の浸透性が悪く十分な電池特性が得られない。正極の厚さは負極の場合と同様、 $100 \sim 200 \mu\text{m}$ の範囲で適宜選択される。

【0028】《電解液》本発明の二次電池は有機溶媒系の電解液が使われる。本発明の電解液はリチウム塩を有機溶媒に溶解してなる。前記リチウム塩には、従来既知のものが好適に使用される。例えば、 $LiPF_6$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $Li(CF_3SO_2)_2N$ などである。前記有機溶媒としては炭酸エステルよりなるものがよく、特に環状炭酸エステルと鎖状炭酸エステルの混合溶媒が好適である。前記環状炭酸エ

ステルとしては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートおよびブチレンカーボネートなどがあげられ、これらを単独で用いても併用してもよい。前記鎖状炭酸エステルとしては、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネートなどがあげられ、これらを単独で用いても併用してもよい。

【0029】《二次電池》本発明の二次電池は以下の通り製造される。すなわち、前記負極と前記正極とをセパレータを介して巻き取りスパイラル状電極を作る。スパイラル状電極を電池缶におさめ、前記電解液を注入し、キャップを取り付けシールして製造される。このように製造される本発明の二次電池の形状には特に制限がなく、例えば円筒形、角形、コイン形、ボタン形などであり、大きさにも制限はない。

【0030】

【実施例】以下、本発明を実施例により説明するが、これら実施例により、本発明が制限されるものではない。

《実施例1》平均直径 $2 \mu\text{m}$ 、平均長さ $80 \mu\text{m}$ の気相成長炭素繊維をアルゴンガス雰囲気中 $2800^\circ\text{C}$ で30分間黒鉛化処理をした。その後、得られた黒鉛化気相成長炭素繊維をハイブリダイザー（奈良機械社製、NHS-1）におさめ、 $4000 \text{ r.p.m.}$ の回転数で2分間高衝撃処理をした。得られた炭素繊維の $d_{002}$ は $0.3360 \text{ nm}$ 、 $L_c$ は $100 \text{ nm}$ 、比表面積は $1.4 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均直径は $2 \mu\text{m}$ 、平均長さ $20 \mu\text{m}$ 、アスペクト比は10であった。この炭素繊維に平均粒径 $20 \mu\text{m}$ 、比表面積は $0.7 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $d_{002}$ は $0.3360 \text{ nm}$ 、 $L_c$ は $100 \text{ nm}$ である球状炭素（メソカーボンマイクロビーズMCMB、大阪ガス社製）を、重量比で1:1になるよう混合した。得られた混合炭素の比表面積は $1.1 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。この混合炭素9.0重量部に対して、ポリフッ化ビニリデンを10重量部加え、N-メチル-2-ピロリドン中で十分混合分散し、スラリーを得た。このスラリーを厚さ $10 \mu\text{m}$ の銅箔の両面に塗布し、 $100^\circ\text{C}$ で乾燥し、ロールプレスにかけて負極を得た。充填密度は $1.6 \text{ g/cm}^3$ であり、厚さは $130 \mu\text{m}$ であった。

【0031】作製された前記負極を作用極として、金属リチウムを対極および参照極として3電極式のピーセルを組み立てた。電解液には、 $LiPF_6$ を $1.2 \text{ mol/l}$ の濃度になるように、エチレンカーボネート（EC）とプロピレンカーボネート（PC）とジメチルカーボネート（DMC）よりなる混合溶媒（容積混合比：EC：PC：DMC=3：3：4）に溶解したものをを用いた。 $100 \text{ mA}$ の電流値で参照極に対して $0 \text{ V}$ になるまで充電（リチウムイオンを作用極に吸蔵させる反応を意味する）し、 $100 \text{ mA}$ で参照極に対して $2.5 \text{ V}$ になるまで放電することを1サイクルとして、各サイクル毎にインピーダンス測定（装置；ソーラトロン1286&1250）をした。掃引周波数は、 $10 \text{ kHz}$ か

ら50mHzで測定温度は20℃とした。インピーダンス測定より得られた各サイクル毎の抵抗から前記 $\alpha$ 値を算出した。結果を表1に示す。

【0032】平均粒径10 $\mu$ mのLiCoO<sub>2</sub> 90重量部と、アセチレンブラック5重量部と、ポリフッ化ビニリデン5重量部とをN-メチル-2-ピロリドン中で十分混合分散し、スラリーを得た。このスラリーを厚さ20 $\mu$ mのアルミニウム箔の両面に塗布し、100℃で乾燥し、ロールプレスにかけて正極を得た。充填密度は3.3g/cm<sup>3</sup>であり、厚さは130 $\mu$ mであった。

【0033】以上得られた負極および正極をポリプロピレン製セパレーターを介して巻き取り、スパイラル状電極を得た。この電極を直径17mm、高さ500mmの円筒形電池缶におさめた。この電池缶内に、LiPF<sub>6</sub>を1.2モル/リットルの濃度になるように、エチレンカーボネート(EC)とプロピレンカーボネート(PC)とジメチルカーボネート(DMC)よりなる混合溶媒(容積混合比:EC:PC:DMC=3:3:4)に溶解して得られた電解液を注入した。そして正極キャップをかきめ、密閉し二次電池を得た。

【0034】得られた二次電池を、20℃の恒温槽内にて、電流値3A、充電上限電圧4.1Vの定電流および定電圧充電(充電時間2.5時間)をし、電流値3A、放電下限電圧2.5Vの定電流放電を300回繰り返した。1サイクル、100サイクル、200サイクル、300サイクル目の放電容量を表2に示す。

【0035】得られた二次電池を、0℃の恒温槽内にて、電流値1A、充電上限電圧4.1Vの定電流および定電圧充電(充電時間2.5時間)をし、出力50W/kg、100W/kg、200W/kgでそれぞれ定出力放電をした。放電下限電圧は2.5Vとした。各出力におけるエネルギー密度を表2に示す。

【0036】得られた二次電池を、20℃の恒温槽内にて、電流値1A、充電上限電圧4.1Vの定電流および定電圧充電(充電時間2.5時間)をし、電流値1A、放電下限電圧2.5Vの定電流放電を30回繰り返した。再度充電したのち、45℃の恒温槽内に移して1か月間放置した。放置後、電流値1A、放電下限電圧2.5Vの定電流放電をして放置後の放電容量を得た。放置前の30サイクル目の放電容量および平均作動電圧から求めたエネルギー密度と、放置後の放電容量および平均作動電圧から求めたエネルギー密度の比を求めた。結果を表3に示す。

【0037】《実施例2》混合炭素のうち、炭素繊維と粒状炭素の重量混合比を炭素繊維:粒状炭素=70:30とし、負極の充填密度を1.3g/cm<sup>3</sup>、厚さを1

90 $\mu$ mとし、正極の充填密度を3.5g/cm<sup>3</sup>、厚さを180 $\mu$ mとした以外はすべて実施例1と同様にし、負極および二次電池を作製した。実施例1と同様にし、負極抵抗の測定および $\alpha$ 値の算出、高負荷サイクル試験、低温度での高出力放電試験および放置試験を実施した。結果を表1~4に示す。

【0038】《実施例3》混合炭素のうち、炭素繊維と粒状炭素の重量混合比を炭素繊維:粒状炭素=10:90とし、負極の充填密度を1.8g/cm<sup>3</sup>、厚さを110 $\mu$ mとし、正極活物質をLiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>とし、正極の充填密度を2.5g/cm<sup>3</sup>、厚さを200 $\mu$ mとした以外はすべて実施例1と同様にし、負極および二次電池を作製した。実施例1と同様にし、負極抵抗の測定および $\alpha$ 値の算出、高負荷サイクル試験、低温度での高出力放電試験および放置試験を実施した。結果を表1~4に示す。

【0039】《比較例1》混合炭素のうち、炭素繊維と粒状炭素の重量混合比を炭素繊維:粒状炭素=5:95とし、負極の充填密度を1.1g/cm<sup>3</sup>、厚さを210 $\mu$ mとし、正極の充填密度を3.8g/cm<sup>3</sup>、厚さを150 $\mu$ mとした以外はすべて実施例1と同様にし、負極および二次電池を作製した。実施例1と同様にし、負極抵抗の測定および $\alpha$ 値の算出、高負荷サイクル試験、低温度での高出力放電試験および放置試験を実施した。結果を表1~4に示す。

【0040】《比較例2》混合炭素のうち、炭素繊維と粒状炭素の重量混合比を炭素繊維:粒状炭素=80:20とし、負極の充填密度を1.9g/cm<sup>3</sup>、厚さを90 $\mu$ mとし、正極の充填密度を3.8g/cm<sup>3</sup>、厚さを150 $\mu$ mとした以外はすべて実施例1と同様にし、負極および二次電池を作製した。実施例1と同様にし、負極抵抗の測定および $\alpha$ 値の算出、高負荷サイクル試験、低温度での高出力放電試験および放置試験を実施した。結果を表1~4に示す。

【0041】

【表1】

	$\alpha$ 値
実施例 1	0.02
実施例 2	0.04
実施例 3	0.03
比較例 1	0.15
比較例 2	0.20

【0042】

【表2】

	放電容量 mAh			
	1サイクル目	100サイクル目	200サイクル目	300サイクル目
実施例1	800	750	730	700
実施例2	800	740	720	690
実施例3	780	780	710	690
比較例1	650	500	400	250
比較例2	600	450	350	250

【0043】

\* \* 【表3】

	エネルギー密度 Wh/kg		
	50W/kg	100W/kg	200W/kg
実施例1	100	95	85
実施例2	100	93	83
実施例3	98	90	82
比較例1	82	40	20
比較例2	100	80	43

※) kgは電池の全重量をあらわす。

【0044】

※ ※ 【表4】

	エネルギー密度 Wh/kg		B/A の比
	A: 放置前	B: 放置後	
実施例1	110	105	0.95
実施例2	110	108	0.94
実施例3	105	100	0.95
比較例1	100	80	0.80
比較例2	110	90	0.82

【0045】

【発明の効果】本発明によると、高負荷での充放電サイクル性能がよく、低温度での高出力放電でも高いエネルギー

密度が得られ、長期間の充電状態での放置をしても、大幅な容量劣化がなく、エネルギー密度の低下も少ない二次電池を提供することができる。